

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 f, 7/18
C 07 d, 13/04

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 q, 25
12 o, 26/03

10

11

21

21

43

Offenlegungsschrift 2 159 991

Aktenzeichen: P 21 59 991.7
Anmeldetag: 3. Dezember 1971
Offenlegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Siliciumhaltige Dioxolanderivate und ihre Verwendung
zur Herstellung von Epoxy-Gruppen enthaltenden Organosilanestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Kötzsch, Hans-Joachim, Dr., 7888 Rheinfelden;
Vahlensieck, Hans-Joachim, Dr., 7867 Wehr

BEST AVAILABLE COPY

DT 2 159 991

2159991

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Troisdorf, Bez. Köln

"Siliciumhaltige Dioxolanderivate und ihre Verwendung zur Herstellung von Epoxy-Gruppen enthaltenden Organosilanestern"

Organosilane, die Epoxy-Gruppierungen enthalten, finden seit einigen Jahren vielseitiges technisches Interesse. Sie werden beispielsweise als Haftmittel für die Kombination bestimmter organischer Polymerer, wie Epoxidharze oder Phenolharze mit Glasfasern, -geweben oder -rovings, verwendet, sowie für die Verbesserung der Haftung beim Binden von Gießformen aus Sand. Es sind auch bereits erfolgreiche Versuche zur Verbesserung der Haftung zwischen Kunststoffen und Metallen, die auf der Anwendung solcher Silane beruhen, unternommen worden.

Die Synthese dieser Epoxyorganosilanester war bisher auf mehreren Wegen möglich. Zum Beispiel werden Organosilanester, die Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, durch Peroxide zu solchen Epoxiden oxydiert. Dieses Verfahren ist jedoch mangels Verträglichkeit mit den empfindlichen Silanestern nicht generell anwendbar zur Synthese der ganzen Stoffklasse. Andererseits ist es mit aus den Peroxiden stammenden zwangsläufigen Nebenproduk-

ten belastet und daher wirtschaftlich unrentabel. Außerdem birgt der großtechnische Einsatz der für diese Verfahrensweise geeigneten Peroxide, z.B. Peressigsäure, erhebliche Sicherheitsrisiken.

Ein anderes bekanntes Verfahren zur Herstellung von Epoxyorganosilanestern ist die katalytische Anlagerung von Hydrosilanestern an die Kohlenstoffdoppelbindung einer monoolefinischen Epoxydverbindung. Als Katalysatoren werden zu diesem Zweck im wesentlichen einfache oder komplexe Verbindungen des Nickels, Platins, Rhodiums oder Rutheniums verwendet.

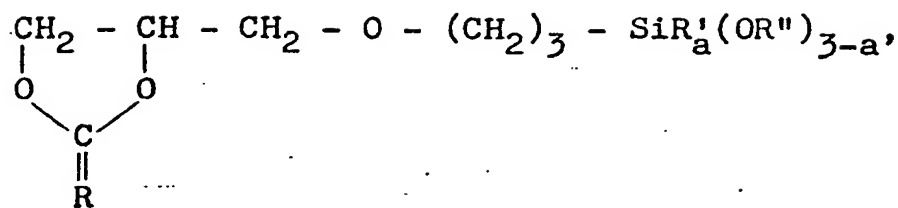
Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt besonders in der Wirkung der basischen Epoxidgruppe auf die basenempfindlichen Hydrosilanester. Dies führt einerseits zu in Konkurrenz laufenden Disproportionierungsreaktionen unter Bildung von höheren Silanestern und Silanwasserstoffen. Andererseits ist diese Basizität so stark, daß sie auch auf die Katalysatoren vergiftend wirkt. Da bei diesem Verfahren erst bei Temperaturen ab 130°C ein befriedigender Umsatz erzielt wird, können diese Konkurrenzreaktionen sich bereits sehr störend bemerkbar machen. Weiterhin vermitteln die Katalysatoren auch die Hydrierung des olefinischen Anlagerungszentrums. Es gibt daher zahlreiche Versuche, diese Nachteile durch Komplex-Varianten an den Zentralatomen der Katalysatoren zu beeinflussen. Dabei wurden graduelle Verbesserungen erreicht; die geschilderten Schwierigkeiten konnten dadurch jedoch nicht vollständig behoben werden.

Weil die katalytische Anlagerung von Chlorsilanen anstelle der empfindlichen Hydrogensilanester wegen der Basizität der Epoxid-Verbindungen auf Schwierigkeiten stößt, ist auch schon versucht worden, Hydrogenfluorsilane als Ausgangsstoffe einzusetzen. Die so erhaltenen Epoxyorganofluorsilane mußten anschließend umgeestert werden.

Diese Verfahrensweise enthält wiederum den Nachteil der Einführung eines Zweistufenverfahrens, wobei die bekannten Nachteile der Katalysatorvergiftung und der konkurrierenden Hydrierungsreaktion nicht behoben sind. Zudem erfordert das Arbeiten mit Hydrogenfluorsilanen einen hohen Sicherheits- und Verfahrensaufwand, der mit Fluorchemie zwangsläufig verbunden ist, so daß ein großer apparativer Aufwand bei Anwendung dieses Verfahrens notwendig ist.

Es hat sich nun überraschend gezeigt, daß man die geschilderten Schwierigkeiten in einfacher Weise dadurch umgehen kann, indem man als Ausgangsprodukte bei der Synthese von Epoxy-Gruppierungen enthaltenden Silanestern bisher unbekannte siliciumhaltige Dioxolanderivate verwendet und diese neuen Verbindungen einer thermischen Behandlung unterwirft, wobei unter Abspaltung leichtflüchtiger Stoffe die epoxydgruppenhaltigen Silane entstehen.

Gegenstand der Erfindung sind neue siliciumhaltige Dioxolanderivate der allgemeinen Formel



wobei $a = 0$ oder 1 ist und R für einen Sauerstoffrest oder zwei Wasserstoffatome steht und R' und R'' gleiche oder verschiedene Alkylreste bedeuten, sowie die Verwendung dieser Derivate in einem Verfahren zur Herstellung von β -Glycidyloxypropylalkoxysilanen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Derivate einer thermischen Behandlung unterwirft, die zur Abspaltung von CO_2 oder Formaldehyd führt.

In oben genannter allgemeinen Formel steht R' und R'' für einen niederen Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen.

Das Verfahren der Verwendung der siliciumhaltigen Dioxolanderivate kann sowohl unter Normaldruck als auch im Vakuum durchgeführt werden. Wenn unter Normaldruck gearbeitet wird, findet die Abspaltung von CO_2 oder Formaldehyd bei Temperaturen zwischen 130 und 240°C , vorzugsweise zwischen 140 und 180°C , statt. Eine gewisse Abspaltung erfolgt auch bei tieferen Temperaturen, besonders wenn zusätzlich noch Katalysatoren wie z.B. CaO anwesend sind.

Man kann auch bei tieferen Temperaturen die Abspaltung von CO_2 oder Formaldehyd durchführen, wenn man im Vakuum arbeitet. Dabei ist es günstig, bei der Siedetemperatur unter dem entsprechenden Unterdruck zu arbeiten. Da das entstehende Glycidylsi-

lan einen niedrigeren Siedepunkt als die Ausgangsverbindung besitzt, bringt diese Verfahrensweise den Vorteil mit sich, daß das gewünschte Endprodukt, bei Zwischenschaltung einer entsprechenden Rücklaufkolonne, gleich vom Reaktionsraum abgetrennt werden kann.

Eine weitere Verfahrensvariante besteht darin, daß man die Abspaltung in Gegenwart von Verbindungen durchführt, die das freiwerdende Kohlendioxid bzw. den Formaldehyd binden, ohne mit dem Ausgangsprodukt oder dem Glycidylsilan zu reagieren. Als Beispiele seien die Erdalkalioxide oder andere basische Metalloxide, z.B. Zinkoxid, oder die Erdalkalicarbonate genannt. Diese Verbindungen werden vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen zu den Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Bei den als Ausgangsstoffen verwendeten Verbindungen handelt es sich um bisher unbekannte Verbindungen, die in an und für sich bekannter Weise durch Anlagerung von 4-Allyloxy-2-oxo-1,3-dioxolan bzw. 4-Allyloxy-1,3-dioxolan an Di- oder Trialkoxyhydrogensilan unter Verwendung von Platinverbindungen als Katalysatoren hergestellt werden. Die Anlagerung findet bereits bei Temperaturen um 70°C statt und zeigt wegen der Maskierung der Epoxygruppe nicht die oben genannten Nachteile bei der Anlagerung von Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen an Hydrogensilane.

Als geeignete Ausgangsstoffe seien z.B. genannt: 4-(3-Trimethoxisilylpropoxymethyl)-2-oxo-1,3-dioxolan oder 4-(3-Trimethoxisilylpropoxymethyl)-1,3-dioxolan. Beide Produkte führen zum 3-

Glycidyloxypropyltrimethoxisilan; ersteres unter CO_2 -Abspaltung,
letzteres unter Freiwerden von Formaldehyd.

Beispiel 1

In einer Vakuumdestillation mit einer 12-Bodenkolonne, die eine Multifil-Füllung vom Lückenvolumen 96 % enthält, werden 840 g 4-(3'-Trimethoxysilylpropoxymethyl)-2-oxo-1,3-dioxolan mit einem Bodenkörper von 170 g trockenem Calciumoxid bei 5 Torr zum heftigen Sieden erhitzt. Innerhalb von 3 Stunden wird beim Rücklaufverhältnis 8 701 g Destillat vom Siedepunkt 124 bis 126°C (5 Torr) erhalten, das aus nahezu reinem 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan besteht und folgende Kenndaten besitzt:

$$n_D^{20} \quad 1.4278$$

$$D_4^{20} \quad 1.070$$

Die Substanz ist nach Brechungsindex, Dichte und IR-Spektrum identisch mit authentischem Material.

Beispiel 2

Die folgende Reaktion wird in einem 4 Liter Mehrhalskolben ausgeführt, der mit Blattrührer, 2 Tropftrichtern, Innenthermometer und Rückflußkühler mit N₂-Überdeckung ausgerüstet ist.

In 316 g 2-Oxo-4-allyloxymethyl-1,3-dioxolan werden 0,5 ml einer 1/100 molaren Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in Aceton verrührt und das Gemisch auf 70°C erwärmt. Die Heizung wird entfernt, und die Reaktion durch gleichzeitiges Zutropfen von 1464 g Trimethoxysilan und 1580 g 2-Oxo-4-allyloxymethyl-1,3-dioxolan innerhalb von 2 Stunden ausgeführt unter Einhaltung einer Reaktionstemperatur von 70°C mittels Außenkühlung. Es wird 1 Stunde bei 70°C nachgerührt. Das farblose bis schwach gelbe

Rohprodukt besteht aus 2-Oxo-4-(3'-trimethoxysilylpropoxymethyl)-1,3-dioxolan. Die Destillation im Vakuum liefert 3344 g Ausbeute. Siedepunkt: 155°C (2 Torr); n_D^{25} 1,4389; D_4^{20} 1,184; Die Substanz ist in Wasser klar löslich.

Die Elementaranalyse für $C_{10}H_{20}O_7Si$ (MG = 280):

	C (%)	H (%)	O (%)	Si (%)
berechnet:	42,8	7,14	30,06	10,0
gefunden:	42,9	7,3	29,6	10,2

Das IR-Spektrum zeigt bei 1799 cm^{-1} eine starke Carbonylbande, die der C=O-Gruppe am Dioxolanring zuzuordnen ist.

Beispiel 3

Die Reaktion wird analog Beispiel 2 durch Vorlegen von 288 g 4-Allyloxymethyl-1,3-dioxolan zusammen mit 0,5 ml Katalysator und gleichzeitiges Zutropfen von 1464 g Trimethoxysilan und 1440 g 4-Allyloxymethyl-1,3-dioxolan bei 70°C ausgeführt.

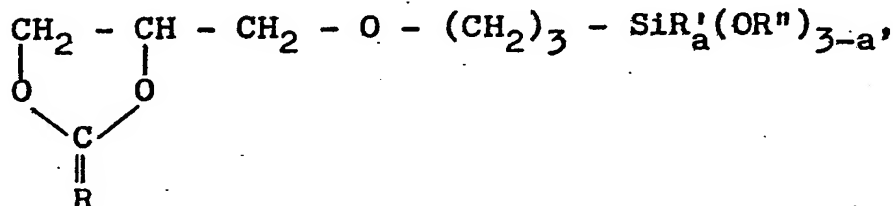
Das farblose bis schwach gelbe Rohprodukt besteht aus 4-(3'-Trimethoxysilylpropoxymethyl)-1,3-dioxolan. Die Destillation im Vakuum liefert 3179 g Ausbeute. Siedepunkt: 128°C (2 Torr); n_D^{25} 1,4362; D_4^{20} 1,062. Die Substanz ist in Wasser klar löslich.

Die Elementaranalyse für $C_{10}H_{22}O_6Si$ (MG = 266):

	C (%)	H (%)	Si (%)
berechnet:	45,1	8,27	10,5
gefunden:	45,3	8,4	10,4

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Siliciumhaltige Dioxolanderivate der allgemeinen Formel



wobei a gleich 0 oder 1 ist und R für einen Sauerstoffrest oder zwei Wasserstoffatome steht und R' und R'' gleiche oder verschiedene Alkylreste bedeuten.

2. Verwendung der siliciumhaltigen Dioxolanderivate gemäß Anspruch 1 in einem Verfahren zur Herstellung von 3-Glycidyl-oxypropylalkoxysilanen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Derivate einer thermischen Behandlung unterwirft, die zur Abspaltung von CO₂ oder Formaldehyd führt.
3. Verwendung der siliciumhaltigen Dioxolanderivate gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 130 und 240°C, vorzugsweise zwischen 140 und 180°C, durchführt.
4. Verwendung der siliciumhaltigen Dioxolanderivate gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung im Vakuum durchführt.

5. Verwendung der siliciumhaltigen Dioxolanderivate gemäß Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung in Anwesenheit von CaO durchführt.

Dr. Sk/Ko

309824 / 1123

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.